

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001266942 A**

(43) Date of publication of application: **28.09.01**

(51) Int. Cl.

H01M 10/40
H01M 2/16

(21) Application number: **2000071755**

(22) Date of filing: **15.03.00**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD DAIKIN IND LTD**

(72) Inventor:
OMICHI TAKAHIRO
HONMOTO HIROYUKI
NISHIKAWA SATOSHI
MINEMATSU HIROMASA
INO TADASHI
ICHIKAWA KENJI
SHIMIZU TETSUO

(54) **ELECTROLYTE CARRYING POLYMER
MEMBRANE AND SECONDARY BATTERY
USING IT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a solid polyelectrolyte membrane which is superior in safety and comprising a high strength and heat resistance characteristics and which is applicable to a lithium

secondary battery and a lithium ion secondary battery.

SOLUTION: This is the solid polyelectrolyte membrane wherein an ionic conductance is not less than 0.05 S/m by 25°C, a stick strength is not less than 100 g, and a mechanical heat-resistant temperature of membrane is not less than 200°C.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-266942
(P2001-266942A)

(43) 公開日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 1
	2/16	2/16	Z 5 H 0 2 9
			P

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-71755 (P2000-71755)

(22) 出願日 平成12年3月15日 (2000.3.15)

(71) 出願人 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(71) 出願人 000002853
ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル

(72) 発明者 大道 高弘
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式
会社岩国研究センター内

(74) 代理人 100080609
弁理士 大島 正孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質担持ポリマー膜及びそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムおよびリチウムイオン二次電池に適用可能な高強度で耐熱性を有する安全性の優れた固体型ポリマー電解質膜

【解決手段】 イオン伝導度が25℃にて0.05 S/m以上であり、突刺し強度が100 g以上であり、かつ膜の力学的な耐熱温度が200℃以上である固体型ポリマー電解質膜。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高強度耐熱性樹脂からなる厚さ 100 μ m 以下の多孔質補強部材 (A)、該多孔質補強部材に保持されたビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位 50～99 モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰返し単位 1～50 モル% からなり、融点が 80℃ 以上、結晶化度が 20～80% である弗化ビニリデン系共重合体 (B)、及び該弗化ビニリデン系共重合体と一体化してゲル状化した極性有機溶媒 (c1) と電解質 (c2) とからなる電解液 (C) を有してなる、厚さ 200 μ m 以下、イオン伝導度 0.05 S/m (25℃) 以上、突刺強度 100 g 以上、力学的耐熱温度 200℃ 以上の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 2】 該弗化ビニリデン系共重合体 (B) が、ビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位 75～95 モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰返し単位 5～25 モル% からなり、融点が 100℃ 以上、結晶化度が 20～50% の共重合体である請求項 1 記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 3】 該弗化ビニリデン系共重合体 (B) の分子量が 50,000～500,000 (NMP 溶媒、ポリスチレン換算) である請求項 1 または 2 記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 4】 該高強度耐熱性樹脂が芳香族ポリアミドである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 5】 該多孔質補強部材 (A) が、厚さ 10～50 μ m、突刺強度 100 g 以上、透気度 (JIS P 8117) が 10 秒以下の、三次元網目状薄膜に由来する請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 6】 該多孔質補強部材 (A) が、不織布、織布または絡み合った二次元状の繊維である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 7】 該多孔質補強部材 (A) が目付け量 8～35 g/m² の不織布状シートである請求項 6 記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 8】 該多孔質補強部材 (A) がマクミラン数 7 以下の多孔質薄膜である請求項 5 記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 9】 該極性有機溶媒 (c1) がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンおよび γ -ブチロラクトンから選ばれる少なくとも 1 以上の溶媒である請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 10】 該電解質 (c2) が過塩素酸リチウム、六弗化リン酸リチウム、ホウ四弗化リチウム、トリフロロスルホン酸リチウム、リチウムパーフロロメチル

スルホニルイミドおよびリチウムパーフロロエチルスルホニルイミドから選ばれる少なくとも 1 種以上の電解質である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 11】 該弗化ビニリデン系共重合体 (B) に対し電解液 (C) を 100 phr 以上担持した請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 12】 高強度耐熱性樹脂からなる厚さ 100 μ m 以下の多孔質補強部材 (A)、該多孔質補強部材に保持されたビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位 50～99 モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰返し単位 1～50 モル% からなり、融点が 80℃ 以上、結晶化度が 20～80% である弗化ビニリデン系共重合体 (B) からなる、厚さ 200 μ m 以下、突刺強度 100 g 以上、力学的耐熱温度 200℃ 以上の電池用多孔膜。

【請求項 13】 該弗化ビニリデン系共重合体 (B) が、ビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位 75～95 モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰返し単位 5～25 モル% からなり、融点が 100℃ 以上、結晶化度が 20～50% の共重合体である請求項 12 記載の電池用多孔膜。

【請求項 14】 該弗化ビニリデン系共重合体 (B) の分子量が 50,000～500,000 (NMP 溶媒、ポリスチレン換算) である請求項 12 または 13 記載の電池用多孔膜。

【請求項 15】 該高強度耐熱性樹脂が芳香族ポリアミドである請求項 12～14 のいずれか 1 項に記載の電池用多孔膜。

【請求項 16】 該多孔質補強部材 (A) が、厚さ 10～50 μ m、突刺強度 100 g 以上、透気度 (JIS P 8117) が 10 秒以下の、三次元網目状薄膜に由来する請求項 12～15 のいずれか 1 項に記載の電池用多孔膜。

【請求項 17】 該多孔質補強部材 (A) が、不織布、織布または絡み合った二次元状の繊維である請求項 12～16 のいずれか 1 項に記載の電解液担持ポリマー膜。

【請求項 18】 該多孔質補強部材 (A) が目付け量 8～35 g/m² の不織布状シートである請求項 17 記載の電池用多孔膜電。

【請求項 19】 該多孔質補強部材 (A) がマクミラン数 7 以下の多孔質薄膜である請求項 16 記載の電池用多孔膜。

【請求項 20】 非水電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、非水電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極との間に請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載された電解液担持ポリマー膜を配置したポリマー電解質二次電池。

【請求項 21】 リチウムイオンを吸蔵放出する正極材

料を有してなる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極との間に請求項12～19のいずれか1項に記載された多孔膜を配置した二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムおよびリチウムイオン二次電池に適用可能な高強度で耐熱性を有し、過充電時の安全性の優れた電解液担持ポリマー膜、通称ゲル電解質膜及びその前駆体となる多孔膜、及びそれらを用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型・軽量、かつエネルギー密度が高く繰り返しの充電回数が多き二次電池の開発が望まれている。この種の電池として水溶液電解液でなく有機電解液（非水電解液）を使用するリチウムおよびリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】リチウムおよびリチウム合金を負極として用いる溶液型のリチウム二次電池の場合、充放電繰り返しのに伴い負極上に糸状のリチウム結晶体（デンドライト）が生じ短絡等を起こすことから、それを抑制し、しかもセパレータとしての特性を有する固体状の電解質膜の開発が望まれている。

【0004】また、リチウム二次電池のデンドライトの問題を解消し商品化されたリチウムイオン二次電池においては、電極の短絡防止に用いているセパレータ自身の電解液の保持力は十分でなく電解液の液漏れを起こし易いことから、外装として金属缶の使用が不可欠となっている。これにより、電池の製造コストが高くなるだけでなく、電池の軽量化も十分に出来ない状況にある。このような背景から、リチウムイオン二次電池においても電解液の液漏れをなくし、電池の軽量化を目指す観点から、セパレータとしての機能も有する安全性の高い電解質膜の開発が望まれている。

【0005】この様な背景から、高いイオン伝導度と安全性を両立させた電解質膜系の検討が精力的に行われている。そのアプローチの一つは、ポリマーに液体成分

（溶媒もしくは可塑剤）を含有させず、ポリマーと電解質のみで固体型の電解質を作製しようとするいわゆる真性ポリマー電解質のアプローチである。このタイプの電解質は、液体成分が含有されていないために、比較的強度のある膜を得ることが出来るが、イオン伝導度の限界が 10^{-5} S/cm程度と低く、しかも電極活物質層との接合が十分に取れない等の理由により、古くから検討が行われているにも拘わらず未だに実用化に達していないのが現状である。

【0006】一方、前記の真性ポリマー電解質のイオン伝導度の低さ、界面接合の不十分さ等の欠点を補う系として精力的に検討されているのが、真性ポリマー電解質

に液体成分（溶媒もしくは可塑剤）を添加したいわゆるゲル電解質と称されるものである。この系の場合、ゲル電解質膜のイオン伝導度は含有する液体成分の量に依存しており、かなりの量の液体成分を含有させることにより、実用的に十分と考えられる 10^{-3} S/cm以上のイオン伝導度を示す系がいくつか報告されるようになっていく。しかし、これらの系のほとんどは、液体成分の添加に伴い膜の力学的特性が急激に損なわれ、固体電解質が本来持つべきセパレータとしての安全機能が消失したのものとなっていた。

【0007】このような状況のもと、米国特許第5,296,318号明細書には、ゲル電解質膜の強度とイオン伝導度が両立するとされる系が記載されている。これは、ビニリデンフルオライド（VdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体をポリマーとして用いたゲル電解質膜であり、ゲル電解質としては特質すべき力学特性を示す系として注目されている。しかし、この系ですら、二次電池用のセパレータ機能の一つの指標である突刺し強度は、汎用のセパレータより一桁低く、しかもそのゲル電解質膜の力学的耐熱温度（メルトフロー温度）は、 100°C 強と通常のポリオレフィン系セパレータより 50°C ほど低いものであり、必ずしもリチウムイオン二次電池の安全性を保障できるものとはなっていないのが現状である。これは、公報記載のゲル電解質膜は、HFPの共重合割合から見て結晶性であるものの、その結晶化度が比較的低いことに原因していると考えられる。

【0008】また、米国特許第5,418,091号明細書には、これらの電解質膜の耐熱性を改善する目的で、多官能アクリレートと共に製膜を行ない、電子線照射等で架橋構造を導入する技術が開示されている。しかし、この手法の場合、当初製膜した膜から可塑剤を抽出する必要があり、製造法が煩雑である問題点があった。この問題点を解決する目的で、特開平11-66948号公報には、VdFとテトラフルオロエチレン（TFE）との共重合体と多官能アクリレートをブレンド製膜後、延伸法により多孔体とした後、電子線照射で架橋構造を導入する技術が開示されている。しかし、この技術を用いた場合でも実用的な十分な力学特性と耐熱性とを有しているとは言い難いものであった。

【0009】一方、ゲル電解質膜で不十分とされている力学的特性を補う目的で、支持体をポリオレフィン系合成樹脂補強材として併用するゲル電解質が種々提案されている。例えば、特開平9-22724号公報、米国特許5,603,982号明細書には、ポリオレフィン系繊維不織布を用いた技術、また、特開平7-220761号公報には、ポリオレフィン微多孔膜を用いた技術等が開示されている。これらの補強材を併用することで、力学的特性は確かに改善されるが、ポリオレフィン系樹脂を用いているために、その耐熱性は高々 160°C 程度

であり、必ずしも十分なものとは言い難いものであった。

【0010】

【本発明が解決しようとする課題】前記したように高いイオン伝導度とセパレータとしての安全機能とを両立させた電解液担持ポリマー膜の開発の試みが種々行なわれているが、実用的に十分な高いイオン伝導度を示し、しかもセパレータとしての十分な力学特性を示し、かつ、現状のポリオレフィン系セパレータより高い耐熱性を有する薄膜化が可能な安全性の優れた実用的な電解液担持ポリマー膜は未だに見出されていないのが現状である。

【0011】このような状況に鑑み鋭意検討した結果、実用的な高いイオン伝導度と、セパレータとしての強い短絡防止強度と、短絡防止に関しての高い耐熱性とを兼ね備えた安全性に優れた電解液担持ポリマー膜及びその前駆体となる多孔膜、及びそれらを用いた二次電池を開発し、本発明を完成するに至った。本発明の目的は、イオン伝導度と、強度と、耐熱性の三者を兼ね備えた、過充電時の安全性の高いリチウムイオン二次電池用の電解液担持ポリマー膜、通称ゲル電解質膜及びその前駆体となる多孔膜、及びそれらを用いた二次電池を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、高強度耐熱性樹脂からなる厚さ100 μ m以下の多孔質補強部材

(A)、該多孔質補強部材に保持されたビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位50～99モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰返し単位1～50モル%からなり、融点が80℃以上、結晶化度が20～80%である弗化ビニリデン系共重合体

(B)、及び該弗化ビニリデン系共重合体と一体化してゲル状化した極性有機溶媒(c1)と電解質(c2)とからなる電解液(C)を有してなる、厚さ200 μ m以下、イオン伝導度0.05S/m以上、突刺強度100g以上、力学的耐熱温度200℃以上の電解液担持ポリマー膜；高強度耐熱性樹脂からなる厚さ100 μ m以下の多孔質補強部材(A)、該多孔質補強部材に保持されたビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位50～99モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰返し単位1～50モル%からなり、融点が80℃以上、結晶化度が20～80%である弗化ビニリデン系共重合体(B)からなる、厚さ200 μ m以下、突刺強度100g以上、力学的耐熱温度200℃以上の電池用多孔膜；及びそれらを用いた二次電池である。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明は、高強度耐熱性樹脂からなる厚さ100 μ m以下の多孔質補強部材(A)、該多孔質補強部材に保持されたビニリデンフルオライドから誘導される繰返し単位50～99モル%、テトラフルオロエチレンか

ら誘導される繰返し単位1～50モル%からなり、融点が80℃以上、結晶化度が20～80%である弗化ビニリデン系共重合体(B)、及び該弗化ビニリデン系共重合体と一体化してゲル状化した極性有機溶媒(c1)と電解質(c2)とからなる電解液(C)を有してなる、厚さ200 μ m以下、イオン伝導度0.05S/m(25℃)以上、突刺強度100g以上、力学的耐熱温度200℃以上の電解液担持ポリマー膜である。

【0014】ここで、イオン伝導度は、固体状の電解液担持ポリマー膜を20mm ϕ のSUS電極で挟み交流インピーダンス法により1ミリ(m)Hz～65KHzの範囲でインピーダンスの周波数依存性を解析し、10KHzのインピーダンス値から求めたものである。この値が、 5×10^{-4} S/cmよりも高いと、電池として組み上げた際のインピーダンスが高くならず、高レート充電の際の容量も低下しない。

【0015】本発明の電解液担持ポリマー膜の場合、突刺強度が100g以上好ましくは200g以上と高いことも特徴である。突刺強度は、現状の溶液型リチウムイオン二次電池のセパレータの短絡防止強度を表す指標としてセパレータの評価に利用されている物性であり、本発明においては、下記の条件にて測定した値を突刺強度とした。電解液担持ポリマー膜を11.3mm ϕ の固定枠にセットし、先端部半径0.5mmの針を膜の中央に垂直に突き立て、50mm/分の一定速度で針を押し込み、膜に穴が開いた時の針にかかっている力を突刺強度とした。

【0016】この値が100g以上好ましくは200g以上の場合、電池として組み上げる際に、電極同士の短絡発生確率が抑止されるとともに、電池として組み上げた際の安全性(短絡防止特性)が十分に確保され好ましくなる。また、本発明の電解液担持ポリマー膜は、200℃以上の力学的耐熱温度を有している点が特徴である。ここで、力学的な耐熱温度は、以下の条件で測定した値を意味している。

【0017】膜厚約45 μ m、幅5mm、長さ25mmの短冊状の電解液担持ポリマー膜に1gの荷重をかけ、10℃/分の速度で温度を昇温させ熱機械的特性分析(TMA)を実施し、膜が破断するか、あるいは膜が10%伸びる温度を力学的な耐熱温度とした。この温度が200℃以上であると、電池の異常反応等により、電池の内部温度が急激に上がった際に電極間の短絡を十分に防止でき、安全上好ましい。

【0018】本発明の電解液担持ポリマー膜は、強度、耐熱性に特徴のある多孔質補強部材と実的に十分なイオン伝導度を有する電解液担持ポリマーとが複合化されたものである。その際の電解液担持ポリマー膜中の電解液担持ポリマーの含有量は、30～85重量%の範囲が好ましい。電解液担持ポリマーの含有量が30重量%以上であると、多孔質補強部材の伝導度に対する影響がさほ

ど問題でなくなり、複合化した電解液担持ポリマー膜は十分なイオン伝導度が得られる。含有量が多くなり過ぎると、電解液担持ポリマー膜の強度が低下しがちであり、あるいは、電解液担持ポリマー膜の膜厚がいたずらに増加し好ましくなくなる場合もある。

【0019】また本発明の電解液担持ポリマー膜では、膜内部にほぼ完全に多孔質補強部材が包埋し、膜表面がゲル状の電解液担持ポリマーで覆われていることが特に好まれる。複合膜表面がゲル状の電解液担持ポリマーで覆われておらず、多孔質補強部材が露出している部分が多くなると、電池を形成したとき正極及び負極との間で良好な界面接合を遂行することが困難となりがちである。従って電解液担持ポリマー膜の厚さ(a)と多孔質補強部材の厚さ(b)との比(a/b)は一般に1~3、好ましくは1.05~2.0である。電解液担持ポリマー膜の膜厚が多孔質補強部材の膜厚より薄い場合、部分的に多孔質補強部材が露出した部分が出来るとともに、正極および負極の表面凹凸を電解液担持ポリマー膜の表面を覆ったゲル状の電解液担持ポリマーで吸収しにくくなり、結果的に良好な界面接合を遂行することが困難となる。また、電解液担持ポリマー膜の膜厚が多孔質補強部材の膜厚より著しく厚い場合は、電池の体積エネルギー密度を低下させることとなる。

【0020】本発明の電解液担持ポリマー膜における多孔質補強部材(A)を形成する高強度耐熱性樹脂は、ヤング率1,000 MPa以上、好ましくは3,000 MPa以上の、耐熱性200℃以上、好ましくは300℃以上の有機高分子化合物からなることができる。その例として代表的には芳香族ポリアミドいわゆるアラミド樹脂が挙げられる。芳香族ポリアミド重合体の分子構造としては、メタ系、パラ系を問わず本発明に利用可能である。ここでメタ系としては、m-フェニレンイソフタルアミドを主たる構成単位とする全芳香族ポリアミドが代表的なものとして挙げられ、パラ系としては、p-フェニレンテレフタルアミドを主たる構成単位とする全芳香族ポリアミドが代表的なものとして挙げられる。これらは混合したものでもよい。

【0021】本発明の多孔質補強部材としては、平均膜厚が10~100μm、好ましくは10~50μmで、突刺し強度が100g以上好ましくは200g以上で、かつ透気度(JIS P8117)が10秒以下好ましくは5秒以下の高強度・高透気度薄膜が好適に用いられる。平均膜厚が100μm超になれば、高強度の支持体を得ることは容易となるが、得られる複合膜の膜厚が厚くなり、電池として組み上げた際の体積エネルギー密度を低下させる。

【0022】本発明の多孔質補強部材の突刺し強度としては、100g以上のものが好適に用いられる。この値が、100gより低い支持体を用いた場合は、電解液担持ポリマーを複合化した後でも100g以上の突刺し強

度を実現することが困難となり、電池として組み上げた際の安全性(短絡防止特性)が低下する。

【0023】本発明の多孔質補強部材の透気度は、ガーレー法(JIS P8117; 100ccの空気が1in²の面積を2.3cmHgの圧力で透過するに要する時間)により測定した値を示している。本発明の多孔質補強部材としては、この値が、10秒以下好ましくは5秒以下の高い透気度を示す支持体が好適に用いられる。この値が、10秒よりも大きく透気度の低い支持体を用いた場合、工業的に最も有利と考えられるポリマー溶液からの塗工法による電解液担持ポリマーの含浸複合化が困難となるとともに、複合化した電解液担持ポリマー膜のイオン伝導度も十分に高めることが困難になりがちである。

【0024】かかる特性を満足する多孔質補強部材の形状としては、前記重合体の繊維からなる不織布、織物、あるいは、その繊維の隙間に該重合体の合成バルブが分散する通気性のある紙様のシート、あるいは、前記樹脂からなる孔が多数開いた通気性のあるフィルム等を挙げることが出来る。前記した多孔質補強部材としての特性を満足しておれば、これらの内どの形状のものも本発明に利用することが可能であるが、透気度を考慮した場合、不織布状のシートが最も好適に用いられる。その目付け量としては、8~35g/m²好ましくは10~30g/m²の範囲が好適に用いられる。目付け量が8g/m²未満の場合、透気度の高い多孔質補強部材を得るのは容易となるが、突刺し強度として100g以上のものを得ることが困難となり、結果的に短絡防止強度の優れた固体型電解質膜を得ることが難しくなる。一方、目付け量が35g/m²よりも多くなると、突刺し強度を満足することは容易となるが、平均膜厚100μm以下で多孔質補強部材を得ることが困難となる。また、無理に密度を上げ薄膜化すると、透気度が低下したりマクミラン数が増加したりして、結果的にイオン伝導度の高い電解液担持ポリマー膜を得ることが困難になる。

【0025】かかる多孔質補強部材(A)は、厚さ100μm以下好ましくは50μm以下更に好ましくは40μm以下であり、突刺強度は100g以上好ましくは200g以上、透気度は10秒以下好ましくは5秒以下であり、内部が三次元網目状の薄膜に形成されたものである。三次元網目状薄膜は電解液担持ポリマー膜中でそのようになっていれば良いので必ずしも当初からそのような必要はないが、好ましくは不織布、織布、絡み合った二次元状の繊維、紙様シートの如く当初から三次元網目状薄膜であるものでも構わない。それらは目付け量8~35g/m²の不織布状シート構造であることが好ましい。また該多孔質補強部材(A)は必ずしも繊維由来でなくてもよく、例えばマクミラン数7以下の多孔質のフィルム状の薄膜であることが出来る。

【0026】次に、本発明の多孔質補強材に含浸複合化

させる電解液担持ポリマーについて説明する。本発明に利用する電解液担持ポリマーは、適度な結晶性を有する弗化ビニリデン系共重合体(B)であることが特徴であり、具体的にはビニリデンフルオライドから誘導される繰り返し単位50~99モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰り返し単位1~50モル%からなり、融点が80℃以上、結晶化度が20~80%である弗化ビニリデン系共重合体が用いられる。

【0027】該弗化ビニリデン系共重合体(B)の融点は、80℃以上、好ましくは100℃以上、より好ましくは100~170℃、特に好ましくは110~160℃の範囲である。ここで、融点はDSCより求めた融点を意味する。

【0028】該弗化ビニリデン系共重合体(B)の共重合組成としては、ビニリデンフルオライド(VdF)から誘導される繰り返し単位50~99モル%、好ましくは75~95モル%、より好ましくは77~95モル%であり、テトラフルオロエチレン(TFE)から誘導される繰り返し単位1~50モル%、好ましくは5~25モル%、より好ましくは5~23モル%である。また、該共重合体の結晶性及び融点を損なわない範囲で共重合可能な単量体を第三成分として必要に応じ0~10モル%共重合しても構わない。具体的な単量体としては、例えばWO99/28916記載のものが挙げられる。

【0029】該弗化ビニリデン系共重合体の分子量としては、50,000~500,000、好ましくは100,000~300,000の範囲が好適である。ここで、分子量はNMP溶媒を用いたGPC法によるポリスチレン換算の分子量を表す。本発明の弗化ビニリデン系共重合体(VdF/TFE)は、公知技術(VdF/HFP)に比較し結晶性が高いため、電解液を含浸保持させても力学的特性が損なわれ難い点と、高温領域での電解液保持性が改善される点が特徴である。

【0030】これらゲル電解質用の弗化ビニリデン系共重合体に含浸させる電解液としては電解質(例えばリチウム塩)を溶解した極性有機溶媒(非水溶媒(可塑剤))(以下「非水電解液」と称することあり)が好適に用いられる。その際、電解液担持ポリマーに対する電解液の担持量は、該ポリマー100重量部に対して、電解液100重量部以上であるのが好ましい。電解液の量がこれよりも少ないと、多孔質補強部材と複合化した際に十分なイオン伝導度を確保し難くなる。

【0031】使用する極性有機溶媒としてはリチウムおよびリチウムイオン二次電池に一般的に用いられている炭素原子数10以下の極性有機溶媒例えばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-ジエトキシエタン(DE

E)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、スルフォラン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル等を挙げることが出来る。前記極性有機溶媒は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。特に、PC、EC、γ-BL、DMC、DEC、MECおよびDMEから選ばれる少なくとも1種以上の液体が好適に用いられる。

【0032】この極性有機溶媒に溶解する好適な電解質としては、四級アンモニウム塩や、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、カルシウム塩、マグネシウム塩などのアルカリ土類金属塩が挙げられ、特にリチウム二次電池を目的としたときのリチウム塩としては、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六弗化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウ四弗化リチウム(LiBF₄)、六弗化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフロロスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)、リチウムパーフロロメチルスルフォニルイミド[LiN(CF₃SO₂)₂]およびリチウムパーフロロエチルスルフォニルイミド[LiN(C₂F₅SO₂)₂]等が挙げられるがこれに限定されるものではない。また、これらを混合して用いてもかまわない。溶解するリチウム塩の濃度としては、0.2から2M(モル/l)の範囲が好適に用いられる。

【0033】次に、本発明の電解液担持ポリマー膜の製造方法について説明する。本発明の電解液担持ポリマー膜は、例えば平均膜厚が100μm以下好ましくは50μm以下で、突刺し強度が100g以上好ましくは200g以上で、かつ透気度が10秒以下好ましくは5秒以下の高強度・高透気度の多孔質補強部材(A)に、電解質(例えばリチウム塩)(c2)を溶解した極性有機溶媒(c1)からなる電解液(C)を前記弗化ビニリデン系共重合体(以下ポリマーともいう)(B)100重量部に対して100重量部以上保持させたゲル状の電解質(即ち電解液担持ポリマー)を含浸状態で担持させることにより製造することができる。この際、ゲル電解質を含浸複合化する方法は特に限定するものではないが、流動(溶液)状態のポリマーを直接多孔質補強部材に含浸塗工する方法が工業的に生産が容易であり好まれる。そのような手法としては、例えば下記の方法が挙げられる。

【0034】①弗化ビニリデン系共重合体(B)と電解液(C)とを混合加熱溶解し、その溶液状態のドーブを多孔質補強部材に直接塗工・含浸させ、冷却固化することで複合化する方法。

【0035】②弗化ビニリデン系共重合体(B)と電解液(C)と該ポリマー樹脂を溶解する揮発性の溶媒とを混合溶解し、その溶液状態のドーブを多孔質補強部材に直接塗工・含浸させ、ついで揮発性溶媒を乾燥除去することで複合化する方法。

【0036】③弗化ビニリデン系共重合体(B)と、そ

のポリマーを溶解し且つ水に相溶する溶媒と、相分離剤（ゲル化剤もしくは開孔剤）とを混合溶解し、その溶液状態のドーブを多孔質補強部材に直接塗工・含浸させ、ついでその膜を水系の凝固浴に浸漬しポリマーを凝固後、水洗・乾燥を行ない、電解液担持ポリマー膜の前駆体となる多孔膜を作製し、次いでかくして得られた多孔膜を電解液（C）に浸漬し、ポリマーをゲル化させ複合膜とする方法。

【0037】なお、本発明（請求項12の内容）の電池用多孔膜は、例えば上記③の方法において得ることが出来る。かかる電池用多孔膜における多孔質補強部材

（A）、弗化ビニリデン系共重合体（B）、その厚さ、突刺し強度、及び力学的耐熱温度の好適例は、前記の電解液担持ポリマー膜のそれらと同様である。

【0038】次に本発明の二次電池について説明する。

【0039】本発明の二次電池は、非水電解液を保持した、電解質由来の金属イオン（以下リチウムイオンで代表させる）を吸蔵放出する正極材料を有してなる正極と、非水電解液を保持した、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質負極材料を有してなる負極との間に、本発明の電解液担持ポリマー膜を配置したポリマー二次電池である。

【0040】以下各々について詳細に説明する。

（正極）本発明の正極は、代表的にはリチウムイオンを吸蔵放出する活物質と、非水電解液と、この電解液を保持し活物質を結着させるバインダーポリマーと、集電体とから構成されることが出来る。

【0041】前記活物質としては、種々のリチウム含有酸化物やカルコゲン化合物を挙げることができる。リチウム含有酸化物としては、 LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、 LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、 LiMn_2O_4 などのリチウム含有マンガン複合酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウム含有非晶質五酸化バナジウムなどを挙げることができる。また、カルコゲン化合物としては、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどを挙げることができる。

【0042】非水電解液としては、前述した電解液担持ポリマー膜で説明したものと同様のものを用いることができる。非水電解液を保持し、活物質を結着させるバインダーポリマーとしては、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）、VdFとヘキサフロプロピレン（HFP）やパーフロロメチルビニルエーテル（PFMV）およびテトラフロロエチレン（TFE）との共重合体などのVdF系共重合体樹脂、ポリテトラフロロエチレン、フッ素系ゴムなどのフッ素系重合体や、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、エチレンープロピレンターポリマーなどの炭化水素系ポリマーや、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂などを用いることができるがこれに限定されるもの

ではない。また、これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても構わない。

【0043】バインダーポリマーの添加量は、活物質100重量部に対して3～30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、正極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起こし好ましくなくなる。

【0044】集電体としては、酸化安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、アルミニウム、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、ホイル状のアルミニウムが用いられる。また、本発明の正極は、人造黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック）、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。本発明の正極の製造法は特に限定されるものではないが、下記の方法などを採用することができる。

【0045】①活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する揮発性溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、揮発性溶媒を乾燥除去した膜を非水電解液に浸漬し電解液を保持させる方法。

②活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する水溶性の溶媒を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、得られた塗膜を水系の凝固浴へ浸漬し、バインダーポリマーの凝固を行ない、ついで膜を水洗・乾燥し、その膜を非水電解液に含浸して電解液を保持させる方法。

【0046】③活物質、バインダーポリマー、バインダーを溶解する低沸点の揮発性溶媒、非水電解液を所定量混合溶解し、活物質のペーストを作製する。得られたペーストを集電体上に塗工後、低沸点の揮発性溶媒のみを乾燥除去し、電解液が保持された正極を直接製膜する方法。

（負極）次に、本発明の負極について説明する。本発明の負極は、代表的にはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質活物質と、非水電解液と、この電解液を保持し活物質を結着させるバインダーポリマーと、集電体とから構成される事ができる。

【0047】前記炭素質活物質としては、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、セルロースなどの有機高分子化合物を焼結したもの、コークスやピッチを焼結したもの、人造黒鉛や天然黒鉛に代表される炭素質材料を挙げることができる。

【0048】非水電解液としては、前述した電解液担持ポリマー膜で説明したものと同様のものを用いることができる。非水電解液を保持し、活物質を結着させるバインダーポリマーとしては、前述した正極と同様のものを用いることができる。バインダーポリマーの添加量は、

活物質100重量部に対して3〜30重量部の範囲が好ましい。バインダーが3重量部未満の場合、活物質をつなぎ止める十分な結着力が得られず好ましくない。また、それが30重量部より多くなると、負極における活物質密度が低下し、結果的に電池のエネルギー密度低下を引起し好ましくなくなる。

【0049】集電体としては、還元安定性の優れた材料が好適に用いられる。具体的には、金属銅、ステンレススチール、ニッケル、炭素などを挙げることができる。特に好適には、ホイル状の金属銅が用いられる。また、本発明の負極は、人造黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック）、ニッケル粉末などを導電助材として含有しても構わない。本発明の負極の製造法は特に限定されるものではないが、前述の正極で説明した方法と同様のものを採用することができる。

（電池の製造）次に、本発明のポリマー電解質二次電池の製造法について説明する。

【0050】本発明のポリマー電解質二次電池の製造法は特に限定されるものではなく、既に公知となっている一般的な手法が採用できる。具体的には、正極／電解液担持ポリマー膜／負極とを積層後、熱圧着法によりラミネートをすることで、電極と電解液担持ポリマー膜とが接合したエレメントを作製することができる。また、前記方法において、電解液担持ポリマー膜の代わりに、本発明の多孔膜を用いることによって、本発明の二次電池を得ることができる。その際、電極及び多孔膜ともドライ（電解液が含まれない状態）で熱圧着し、その後電解液を含浸させ活性なエレメントとすることも可能である。また、必要に応じ、電極と電解液担持ポリマー膜の間にイオン導電性の接着剤を配置することで、その接着性を向上させることが可能である。

【0051】

【実施例】以下、本発明の内容を実施例を用い詳細に説明する。

【0052】【実施例1】

<アラミド製多孔質補強部材>太さ1.38d texの結晶化させたm-アラミド短繊維に太さ3.3d texの非結晶化m-アラミド長繊維をバインダーとして添加し、乾式抄造法により目付け量19g/m²で製膜しカレンダーロールをかけ不織布状のシートを得た。得られた支持体の特性は以下の通りであった。平均膜厚36μm、密度0.53g/cm³、空隙率62%、透気度0.04sec/100cc・in²、突刺し強度330g、マクミラン数2.4。

<ポリマー合成：VdF/TFE=80/20モル比>内容積6Lのオートクレーブにイオン交換水1800mlを投入後、室温で真空／窒素置換を3回繰り返した。次いでパーフロシクロブタン1500mlを投入後、40℃に昇温した（内部圧力0.5MPa）。それにVdFとTFEを92/8モル比の割合で混合したモノ

マーガス（初期混合モノマーガス）を内圧が1.3MPaになるまで吹き込んだ。その後、開始剤としてノルマルプロピルパーオキシドの50重量%メタノール溶液5gを窒素加圧で添加し攪拌しながら重合を開始させた。内圧が1.25MPaまで降下したところで、VdFとTFEを80/20モル比の割合で混合した追加モノマーガスを吹き込み、内圧を1.3MPaまで戻した。重合温度を40℃に保ちながら、この操作を50回繰り返し重合を終了した。パーフルオロシクロブタンを除去し、内圧を常圧に戻した後ポリマーを取り出した。得られたポリマーは、多量のイオン交換水（50℃）で洗浄後、110℃で乾燥を行なった。

【0053】X線回折により求めた結晶化度は40%、DSC法により求めた融点は128℃、GPC法により求めたポリスチレン換算分子量は300,000であった。

<ゲル電解質の複合化>前記のポリマー100重量部に対して、1MのLiBF₄を溶解したPC/EC（1/1重量比）電解液を300重量部添加し、さらに溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を添加し混合溶解し、ポリマー濃度12重量%のドープを調製した。得られたドープを前記のアラミド製多孔質補強部材に含浸・塗工し、50℃にてTHFを乾燥除去することで、電解液担持ポリマー膜を作製した。

【0054】【比較例1】アラミド製多孔質補強部材を用いず、実施例1で用いたゲル電解質用のドープをシリコンコートした離型フィルム上に塗工し、電解液担持ポリマーからなる単独膜を作製した。

【0055】【比較例2】実施例1において、ポリマー100重量部に対して、電解液の添加量を80重量部として変えただけで、あとは実施例1と同様にして電解液担持ポリマー膜を作製した。

【0056】【実施例2】実施例1において、ポリマーとしてVdF/TFE=90/10モル比のポリマーを用いた以外は、実施例1と同様に製膜を行ない電解液担持ポリマー膜を作製した。ポリマーの合成は、実施例1において、初期混合モノマーガスをVdF/TFE=97/3モル比、追加混合モノマーガスをVdF/TFE=90/10モル比とした以外は、実施例1と同様に行なった。得られたポリマーの結晶化度は42%、融点は138℃、分子量は250,000であった。

【0057】【比較例3】実施例2において、アラミド製多孔質補強部材を用いず、比較例1と同様の手法を用い、電解液担持ポリマーからなる単独膜を作製した。

【0058】【実施例3】実施例1において、ポリマーとしてVdF/TFE=75/25モル比のポリマーを用い、ポリマー100重量部に対する電解液の添加量を150重量部とした以外は、実施例1と同様に製膜を行ない電解液担持ポリマー膜を作製した。ポリマーの合成は、実施例1において、初期混合モノマーガスをVdF

／TFE＝87／13モル比、追加混合モノマーガスをVdF／TFE＝75／25モル比とした以外は、実施例1と同様にして行なった。得られたポリマーの結晶化度は42％、融点は140℃、分子量は130,000であった。

【0059】〔実施例4〕実施例1において、ポリマーとしてVdF／TFE＝70／30モル比のポリマーを用い、ポリマー100重量部に対する電解液の添加量を150重量部とした以外は、実施例1と同様に製膜を行ない電解液担持ポリマー膜を作製した。

【0060】ポリマーの合成は、実施例1において、初期混合モノマーガスをVdF／TFE＝85／15モル比、追加混合モノマーガスをVdF／TFE＝70／30モル比とした以外は、実施例1と同様にして行なった。得られたポリマーの結晶化度は45％、融点は141℃、分子量は120,000であった。

【0061】〔比較例4〕実施例1において、ポリマーとしてVdF／HFP＝95／5モル比（KYNAR 2801；エルフ・アトケム製）を用い、ポリマー100重量部に対する電解液の添加量を150重量部とした以外は、実施例1と同様に製膜を行ない電解液担持ポリマー膜を製膜した。

【0062】〔比較例5〕比較例4において、アラミド製多孔質補強部材を用いず、ポリマー100重量部に対する電解液の添加量を300重量部とした以外は、比較例1同様の手法を用い、電解液担持ポリマーからなる*

*単独膜を作製した。

【0063】〔実施例5〕

＜アラミド製多孔質補強部材＞太さ0.9d texの結晶化させたm-アラミド短繊維を用い、実施例1と同様にして、目付け量14g/m²の不織布状のシートを得た。得られた支持体の特性は以下の通りであった。平均膜厚29μm、密度0.58g/cm³、空隙率59％、透気度0.02sec/100cc・in²、突刺し強度220g、マクミラン数3.2。

10 ＜ポリマー：VdF／TFE＝90／10モル比＞実施例2で作製したポリマーを用いた。

＜ゲル電解質の複合化＞前記のポリマーをN，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）と平均分子量400のポリプロピレングリコール（PPG）との6／4（重量比）混合溶媒に50℃で溶解し、ポリマー濃度18重量％のドープを調製した。得られたドープを前記のアラミド製多孔質補強部材に含浸・塗工後、DMAc／PPG（6／4）からなる40重量％の水溶液に投入し、膜の凝固を行ない、次いで水洗・乾燥を行ない、複合多孔膜（前駆体）を製膜した。得られた多孔膜を電解液に30分間浸漬後、表面に過剰に付着した電解液を拭取り電解液担持ポリマー膜とした。以上の実施例および比較例の測定結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

NO.	フッ素樹脂 (モル比)	補強部材 の有無	膜厚 (μm)	電解液担 持量(phr)*	突刺強度 (g)	伝導度 (S/m, 25℃)	TMA 耐熱温 度(℃)
実施例1	VdF/TFE=80/20	有り	45	300	450	3.22	>400
比較例1	"	なし	45	300	10	0.43	95
比較例2	"	有り	45	80	467	0.04	>400
実施例2	VdF/TFE=90/10	有り	45	300	435	0.16	>400
比較例3	"	なし	45	300	8	0.34	90
実施例3	VdF/TFE=75/25	有り	45	150	422	0.09	>400
実施例4	VdF/TFE=70/30	有り	45	150	439	0.09	>400
比較例4	VdF/HFP=95/5	有り	45	150	450	0.04	>400
比較例5	"	なし	45	300	6	0.24	80
実施例5	VdF/TFE=90/10	有り	35	220	220	0.10	>400

*：フッ素樹脂 100 重量部に対する電解液の担持量

【0065】〔実施例6〕

「正極」コバルト酸リチウム（LiCoO₂；関西触媒製）粉末85重量部とカーボンブラック5重量部とポリ弗化ビニリデン（PVdF）の乾燥重量が10重量部になるように、8wt％のPVdFのN-メチルピロリドン（NMP）溶液を用い、正極材ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布乾燥し、厚さ120μmの正極塗膜を作製した。つい

で、得られた正極を1MのLiBF₄を溶解したPC／EC（1／1重量比）に浸漬し、電解液を保持した正極とした。

【0066】「負極」炭素質負極材としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB；大阪瓦斯化学）粉末90重量部とPVdFの乾燥重量が10重量部になるように、10wt％のPVdFのNMP溶液を用い、負極材ペーストを作製した。得られたペーストを膜厚18

μm の銅箔上に塗布乾燥し、厚さ $125\mu\text{m}$ の負極塗膜を作製した。得られた負極を 1M の LiBF_4 を溶解した PC/EC ($1/1$ 重量比)に浸漬し、電解液を保持した負極を作製した。

【0067】「電池製造」正極、負極および実施例1で作製した電解液担持ポリマー膜をそれぞれ $3\text{cm}\times 6\text{cm}$ サイズに切り出し、正極、電解液担持ポリマー膜、負極の順に重ね合せ、ダブルロールラミネータを用い、 90°C で熱圧着を実施した。同様に作製した電池エレメント(正極/電解液担持ポリマー膜/負極積層体)について、 180° 剥離試験を実施したところ、正極と電解液担持ポリマー膜は $22\text{gf}/\text{cm}$ 、負極とのそれは $20\text{gf}/\text{cm}$ の剥離力で接合しており、良好な界面接合が遂行されていることが分かった。得られた電池エレメントのそれぞれの集電体にステンレスシート端子を取り付

け、ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート積層シート(膜厚 $50\mu\text{m}$)でラミネートしてシート状の電池を作製した。得られた電池について、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度での充放電を実施した。この際、充電は 4.2V まで実施し、放電は 2.7V でカットした。初回放電の電流効率は 80% で、繰り返しの充放電が可能であった。また、その際の負極重量当たりの放電量は $200\text{mAh}/\text{g}$ であった。

【0068】

10 【発明の効果】以上詳述してきたように本発明によれば、高いイオン伝導度と、短絡防止強度と、高い力学的耐熱性とを兼ね備えた、ポリマー二次電池用途に有用な安全性の優れた電解液担持ポリマー膜を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 本元 博行
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(72)発明者 西川 聡
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(72)発明者 峯松 宏昌
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内
(72)発明者 伊野 忠
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 市川 賢治
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
(72)発明者 清水 哲男
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
Fターム(参考) 5H021 CC01 CC02 EE07 HH00 HH02
HH03 HH06
5H029 AJ12 AK03 AL06 AM00 AM03
AM04 AM07 AM16 DJ04 DJ09
EJ12 EJ14 HJ00 HJ02 HJ04
HJ14